PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-126151

(43)Date of publication of application: 13.06.1986

(51)Int.CI.

CO8L 9/02

(21)Application number : 59-246693

(22)Date of filing:

59-246693 21.11.1984 (71)Applicant:

NIPPON ZEON CO LTD

(72)Inventor:

WATANABE NOBORU KUBO YOICHIRO

NAKAGAWA TAKESHI SHIMODA HIDEYOSHI

(54) OIL-RESISTANT RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber compsn. having excellent resistance to high-temperature flexural fatigue, sliding-sealing, heat, and oil, consisting of a nitrile group-contg, hydrocarbon rubber and a liquid polymer contg, nitrile groups.

CONSTITUTION: The conjugated unit moiety of an unsaturated nitrile/conjugated diene copolymer rubber obtd. by copolymerizing an unsaturated nitrile and a conjugated diene is hydrogenated to obtain a nitrile group-contg. hydrocarbon rubber (A) having a nitrile group-contg. monomr content of 5W70wt% and an iodine value of 120 or below (e.g. butadiene/acrylonitrile copolymer rubber). 99W40wt% component A, a nitrile group-contg. liquid polymer which has a nitrile group-contg. monomer content of 5W70wt%, an iodine value of 120 or below and a number-average MW of 500W10,000 and is a lower-molecular polymer of component A, and optionally sulfur valcanizing contg. org. peroxide, filler, antioxidant, plasticizer, etc., are blended together.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COP'

9日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 昭61 - 126151

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和61年(1986)6月13日

C 08 L 9/02 6714-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

69発明の名称 耐油性ゴム組成物

者

②特 願 昭59-246693

吉

願 昭59(1984)11月21日

②発 明 者 渡 辺 昇

横浜市港北区篠原西町17-13

⑫発 明 者 久 保 郎 健 横浜市南区六ッ川3-76-3 鎌倉市梶原2丁目26

眀 中 Ш 明 下·田 秀

鎌倉市梶原2丁目26

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

発明の名称

耐油性ゴム組成物

特許請求の範囲

ヨウ素価が120以下のニトリル基含有炭化水 **累ゴムとヨウ素価が120以下のニトリル基含有** 液状重合体から成ることを特徴とする耐熱、耐油 性ゴム組成物。

5. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、不飽和二重結合機度の少ないニトリ ル基含有炭化水素ゴム及び不飽和二重結合農度の 少ないニトリル基含有液状共重合体とからなる優 れた耐高温屈曲疲労性を有する耐熱、耐油性ゴム 組成物に関するものである。

〔 従来の技術ならびに発明が解決しようとする問題点 〕 ニトリル基含有炭化水素ゴム(例えばアクリロ ニトリループタジエン共重合ゴム、以下NBRと 略すことがある)中の炭素-炭素二重結合含有単

量体単位の一部分あるいは全部を水素化により、 あるいは他のエチレン系単量体単位で置き換えた ニトリル基含有高度飽和炭化水素ゴムは耐オゾン 性、耐熱性及び耐油性に優れたゴムである。

しかしながら、ニトリル基含有高度飽和炭化水 素ゴムを加硫系として有機過酸化物を使用して架 揺した場合には、一般的に耐屈曲疲労性が劣るた め、特定の構造を有する有機過酸化物を用いて改 善する試みもあるが、一度亀裂が発生してから切 断するまでの時間が非常に短かく、重要保安部品 として使用するにはやはり改容が必要である。 又、該ゴムを硫黄加硫系を用いて加硫した場合に は有機過酸化物を使用した場合とは対照的に耐屈 曲疲労性が良好で、ホース、ダイアフラム等に広 く用いられている。しかしながら、高温時におけ る耐屈曲亀裂発生においては未だ充分とはいえず 改碧が要望されている。又、最近の技術の進歩に より、種々のゴム部品が用いられる雰囲気の温度 もより高温となつたり、耐屈曲疲労性、耐増動シ - ル性等が一段と厳しくなつてきている。さらに

特開昭61-126151(2)

メインテナンスフリーの考え方から部品の保証寿命が長くなり、高温での耐象契発生、耐象契成長性の改善要求が今まで以上に厳しくなりつつあり、 改善が強く要望されている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は前記の問題点を解決すべく、又、従来以上の計屈曲疲労性を有するゴム組成物に対する市場の要望を満足させるべく鉄意研究を重ねた結果、本発明を完成するに到つた。

すなわち、本発明はヨウ素価が120以下のニトリル基含有炭化水素ゴム及びヨウ素価が120以下のニトリル基含有液状重合体からなる高温雰囲気下における優れた耐屈曲疲労性、耐溜動シール性を有する耐油性、耐熱性ゴム組成物を提供するものである。本発明のゴム組成物は耐屈曲疲労性、耐熱性、耐油性がすぐれているだけでなく、優れた耐溶剤亀裂性をも有するものである。

本発明で使用するニトリル基含有炭化水業ゴム は耐油性の要求から該ゴム中のニトリル基含有単 量体単位の含有量は通常5~10重量まであり、

ニトリルとしてはアクリロニトリル、メタクリロ ニトリルなどが、共役ジエンとしては13-ブタ ジェン、23-ジメチルブタジエン、イソブレジ、 1. 3 - ペンタジエンなどが挙げられる。エチレン 性不飽和モノマーとしてはアクリル酸、メタクリ ル酸、イタコン酸、マレイン酸をどの不飽和ガル ポン酸及びその塩;メヂルアクリレート、2-エ チルヘキンルアクリレートのような前配カルポン 酸のエステル:メトキシアクリレート、エトキシ エチルアクリレート、メトヤシエトキシエチルア クリレートのような前配不飽和カルポン酸のアル コキシアルキルエステル;アクリルアミド、メタ クリルアミド; N - メチロール(メタ)アクリル アミド、 N, N'ージメチロール (メタ) アクリルア ミド、N-エトキシメチル(メタ) アクリルアミ ドのようなN-登換(メタ)アクリルアミドなど が含まれる。不飽和ニトリルーエチレン性不飽和 単量体系共重合ゴムにおいては、該不飽和単量体 の一部をピニルノルポーネン、ジシクロペンタジ エン、14-ヘキサジエンのような非共役ジエン

用途(接する溶剤)に応じてこの範囲で適宜選択 することができる。

又、耐熱性が得られるためにはニトリル基含有炭化水素ゴムのヨウ素価は0~120である。ヨウ素価が120を超えると耐熱性は低下する。好ましくは0~100である。さらに好ましくは0~85である。

本発明のニトリル差含有炭化水煮ゴムを製造す るために使用されるモノマーを例示する。不飽和

で置換して共承合させてもよい。

本発明で使用するニトリル基含有液状重合体は 前記のニトリル基含有炭化水素ゴムとの相容性の 点から、又本発明組成物が使れた耐油性、耐容剤 電裂性を示すために、ニトリル基含有単量体単位 の含有量は5~70重量多、好ましくは10~50

特開昭61-126151(3)

重量のである。

耐熱性及び耐屈曲疲労性の点から放液状重合体の ヨウ案価は120以下が好ましい。更に好ましく は0~100である。

設ニトリル港含有液状重合体は前配のニトリル 港含有炭化水素ゴムの低分子量重合体であり、重 合体を構成する単量体は前配と同じである。又こ の液状重合体は分子鎖の末端にアミノ基、メルカ ブト基、水酸基、カルボキシル基あるいは臭業等 の官能基を有するものであつてもよい。

酸液状重合体の数平均分子量は好ましくは500 ~1000の範囲であり、500未満では容剤に より抽出され易く、耐屈曲度労性、耐溶剤亀裂性 の改善は少なく、10000を超えると 耐屈曲度 労性が低下する。さらに好ましくは700~8.000 である。

該被状重合体は通常の重合手法及び通常の水素化 方法を用いることにより得られるが、本発明にお いては製造方法は特に限定されない。

尚、本発明の各成分重合体のヨウ素価はJI8

ステアリン酸、各種加硫促進剤(グアニジン系、 チアプール系、チウラム系、ジチオ酸塩系など) などから成る硫黄加硫系;ジクミルバーオギサイ ド、2.5ージメチルー2.5ージ(ヒープチルパー オキン)へキシンー3などの有機過酸化物加硫系; HAP、FEA等の各種グレードのカーボンブラッ ク、シリカ、タルク、炭酸カルシウム等の補強剤、 充てん剤:可塑剤、ブロセス油、加工助剤、老化 防止剤等が通常使用される。

本発明のゴム組成物はニトリル基含有高飽和炭化水紫ゴムの特徴である耐オゾン性、耐熱性、耐油性を有すると共に耐屈曲疲労性、耐摺動シール性が改善されているので各種オイル、ガス等と接触して使用され、耐熱性、耐油性が要求されるゴム製品の製造に使用すると効果を発揮する。

従つて、本発明の対象とするゴム製品は回転機器の軸受けに用いる 0 - リング: パンキング, ガスケットなどの各種シール用ゴム製品:コンペヤ

IO070 に従つて求めた値である。

本発明のゴム組成物はニトリル基含有炭化水素ゴム(I) 99~40度量多とニトリル基含有液状度合体(Z) 1~60度量多から構成される。

設施状重合体の使用量が1 重量の未満では耐屈曲 疲労性は改善されず、60 重量のを越えると組成 物の粘度が低下して、圧縮永久歪などの特性に悪 影響を及ぼすので実用上好ましくない。これら2 種の成分はラテンクス状態であるいは唇剤中で混 合しても、またロール、パンパリー等の混合機械 によつて混合してもよい。

本発明のゴム組成物はニトリル基含有炭化水素ゴム、ニトリル基含有液状重合体とゴム工業で常用されている各種配合剤とを通常の混合機を用いて混合して配合ゴム組成物とされる。配合剤の種類及び使用量はゴム組成物の使用目的(用途)に従って決められ、本発明においては特に限定され

配合剤としては、硫黄、テトラメチルチウラムダ イサルファイドの様な硫黄供与性化合物、亜鉛酸、

ーベルト、タイミングペルト等の各種ペルト;パルプ及びパルプシール材;油井で使用されるパツカー、ウエルヘッドシール、BOP(Blow out Preventar)、プラダー等;各種クツション材、防掘材等;クランクシャフトシール、ペアリングシール、アクセルのロータリーシール、給尾管シール等の船舶又は自動車の軸受けシール:各種ダイブフラム;マリンホース、ライザー、フローライン等のホース類;地熱発電等のエネルギー分野などの幅広い用途のゴム製品等が例示できる。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。 液状重合体の製造例

第1 裂に示す重合処方に従つて、内容積 1 0 8 のオートクレープを用い、3 5 ℃で単量体の転化 率が8 5 5 以上になるまで反応させた。反応終了 後、ラテックスにフェノール系の老化防止剤を添 加し、硫酸アルミニウムの硫酸水溶液で凝固し、 水洗後、滅圧を換器で乾燥し、液状の共重合体を 得た。

得られた液状の共重合体はメテルイソプテルケ

特開昭61-126151(4)

トンに存解し、P4 - カーボンを触媒として耐圧 容器中でブタジェン部分を部分水器化せしめて種 4のヨウ素価を有する部分水素化液状重合体を調 製した。

第 1 岁

重 合 処 方

単量体(第2表参照)	100 (重量部)
*	250
ジプチルナフタレンスルホン酸ソーダ	3. 0
トデンルペンセンスルホン酸ソーダ	· 1. 0
硫酸ソーダ	0.2
就 数	0. 1
過硫酸カリ	0. 5
t - ドデシルメルカプタン	変 量 (第2 表参照)

実施例 1

結合アクリロニトリル量 41 重量多のアクリロニトリループタジェン共重合ゴム(以下 NBRと略す、ヨウ素価 295)をメチルイソプチルケトンに容解し、P4ーカーボンを触媒として耐圧容器中でNBR中のプタジェンを部分水素化せしめてヨウ案価がそれぞれ150、104及び51の3種の部分水素化NBRを調製した。

製造例で示した液状共重合体A(ヨウ素師260、86)と水素化NBRとを第4 表に配較した割合で合却ロール上で混合し次いで第3 表の配合処方に従つて各種配合剤を添加、混合してゴム配合物を得た。これらのそれぞれを160℃で20分加圧加熱することによつて加破物を得た。

		はなな		4	58K ≴	E &	. ห	댎	± ■		
重合体の性状		数平均分子量	2140	1930	1880	890	1970	8 6 0	1870	2010	
trad.	結合アクリ	ロニトリル(単独多)	40.6	4 3.3	4 3.5	40.8	40.2	310	31.4	312	
	- 1 4 空井	ドボップメ	100	1 2.0	110	200	100	3.5	2.0	2.0	
##	#	180 JAM	en.	0	4	ĸ	1.5	٠,	4	2	
重合	住込み単量	ブタジエン	5.5	5.5	5.1	5.5	4 3	4 9	63*	6.2	
	#	7クリロニトリル	4 2	4 5	4 S	4 2	4.2	3.3	3.3	33	
12	<u>ب</u>	4π	<	Ø	Ö	А	떠	ß.	0	ж	1

メタクリル酸の代りにナクリル酸を用かた。

第 5 表 配 合 処 方

- C
100(重量部)
1 ,
5
a 5
8 0
2,0
נ
2
0.5
1
1

加硫物の特性をJISE-6501 に従つて側

又、屈曲試験は JIS R-6301 に従いデ・マッシャ 式試験機にて亀裂発生回数の測定を行つた。 以上の結果を第4 表に示す。

第 4 表

爽験畨号		此	ŧ	Ž.	<i>9</i> 9		本発	男例
	Ť	2	3	4	5	6	7	8
я а* и								
ヨウ梨価 295	100		80	80				
~ 150					80			
~ 104						80	80	
~ 51		100						80
液状共函合体(A)								
ヨウ素価 260	_ '	_	20	-	-	20	-	_
~ 86	-	-	-	20	20	-	20	20
加硫物性								
引張強さ(19/cm²)	159	172	134	125	133	169	157	144
伸 び(5)	540	510	640	620	580	700	700	710
硬 さ(JIS)	64	69	58	57	60	59	62	64
熱老化試験(テス	トチュ	- プ式	. 15	0.C×	168	時間))	
引張強さ変化率(匆	-40	-7	-44	-40	-58	-14	-8	-9
伸び変化率(26)	-85	-21	-84	-79	-80	-35	-22	-12
硬 さ(ポイント)	+21	+5	+19	+16	+17	+10	+8	+7
デ・マッシャ屈曲試験	(亀学	発生	± ce	回数)	,		
室 温 (万回)	10	15	80	90	80	85	7300	7300
1500 (~)	1	3	20	25	20	22	150	165

これらのゴムのそれぞれとヨウ素価 108の液状 重合体(A)とを80/20(重量比)の割合で冷却ロール上で混合し、更に第3 表の配合処方記載の 各種配合剤を冷却ロール上で混合しゴム配合物となし、これを1600で20分間、加圧。加熱することによつて調整した加硫物について、実施例1と同様の試験を行つた。

なお、耐溶剤亀裂性は以下の方法に依つた。

幅10 mm, 長さ100 mm, 厚さ2 mmの短冊状試験の中央部に20 mm間隔の領線を引き、領線間の中央部に領線と平行に幅2 mmの切傷をカミソリで 長興まで突き抜けるように入れる。この試験片を 任意の長さに伸長できる治具に取付けた後、伸長 率 100 %となるよう伸ばす。

このように伸長された状態の試験片を60℃の所定の試験用磨剤中に受債し、破断するまでの時間 を測定する。

以上の結果を第5表に示す。

特開昭61-126151 (5)

類4姿の結果から、未水素化のNBRに本発明 範囲内のヨウ素価を有する液状質合体(A)をプレン ドしても、又本発明範囲内のヨウ素価を有する水 素化NBRに本発明範囲外のヨウ素価を有する液 状態合体(A)をプレンドしても、本発明の目的は違 成されないが、本発明の組成物では室温及び高温 ての耐屈曲疲労性が大巾に改善されると共に、耐 熱性も大巾に改善されていることが分る。

実施例 2

実施例1と同様にして結合アクリロニトリル量 3 4 度量 5 の N B R (ヨウ素価 2 6 0)を部分水 衆化してヨウ素価 9 9 の水素化 N B R と結合アクリロニトリル量 5 0 重量 5 の N B R (ヨウ素価 2 1 5)を水素化してヨウ素価 1 1 2 の部分水素化 N B R を調製した。

又、通常の乳化重合によりブタジエン/プチルア クリレート/アクリロニトリル(61/5/34 重量系)の三元共重合体[ヨウ素価 235、

N B B R (I)と略す〕を調整した。これを部分水繁化しョウ 絮価を 65とした [NBBR (2)]。

第 5 表

実験番号		比	較	91			本 発 明	<i>9</i> 71
	9	10	11	12	13	14	15	16
ョウ米価							I	
NBR(.34) 260	100		80		•		1	
NBR(34) 99		100		1		1	1	80
NBR(50) 215				80				}
NBR(50) 112		1		1		80	1	
NBBR(1) 235		1	1		80	I		ľ
NBBR(2) 65		<u> </u>				<u> </u>	80	<u> </u>
液状共重合体(A) 108	0	0	20	20	20	20	20	20
加硫物性			1			1	1	1
引張強さ(な/a゚)	148	161	122	131	144	173	164	180
伸 び (多)	530	500	640	610	590	680	690	590
硬 さ (JIS)	67	72	59	61	59	62	6.5	61
熱老化試験(テスト	チュー	プ式、	1 5	0.CX	1681	時間)		
引張強さ変化率(%)	-42	-10	-41	-38	-39	-10	-11	-9
伸び変化率(%)	-88	-30	-69	-70	-70	-18	-19	-19
硬 さ(ポイント)	+20	+7	+15	+16	+15	+7	+6	+8
デ・マッシャ屈曲試験	(A) 3	2発生	までの	ク回数)			
室 偽 (万回)	9	13	70	65	88	> 300	>300	>300
150℃ (~)	0.9	2	24	21	29	160	140	200
耐容剂 电裂性 (破損	をまで	の時川	1、秒)				
インオクタンノトルエン	19	78	520	390	620	4.800	6500	6.100
(40/60容取比)	l							l į
トルエン	16	51	118	1 5 1	380	2.200	5.350	3,200
トリクレン	4	24	59	49	67	508	721	711
ASTM#3油	87	572	486	1,010	1,1 30	3,300	3,720	3,490

注) NBR()内の数値は結合アクリロニトリル量(頂骨を)を表わす。

特開昭61-126151(6)

第5 聚の結果より、本発明の組成物は高温耐屈曲(電裂)性が大巾に改善されることがわかる。 又驚くべきことに耐溶剤電裂性も同時に改善されることがわかる。

奥施例 3

結合アクリロニトリル最が41 重量多のNBR (ヨウ紫価 260)を実施例1と同様にして水素 化したヨウ素価が104の部分水素化NBRと製 造例で調製した部分水素化液状共重合体(B~R) の部分水素化物(ヨウ素価は第6 姿参照)との混 合物(第6 姿参照)を用い、実施例1と同様にし て第5 姿の配合処方及び加硫条件に従つて調整し た加硫物について実施例1と同様に耐屈曲疲労性 について評価した。

結果を第6裂に示す。

第 6 费

安		飯	例			本	発	蚏	(7 1)		
	17	18	19	2 0	21	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	27
ヨウ案信	15						Γ				
N B R 260	80	80	8.0	1				!	•	ĺ	
1 0 4		j		80	8 0	90	70	! : 60	70	! ! 70	7 (
液状重合体	2 0	2 0	2 0	20	20	10	30	40	3 0	3.0	3 (
種:	(B)	(B)	(0)	(B)	(0)	(D)	(a)	(F)	(F)	(0)	(н
ヨウ素値	五 240	109	116	109	116	97	65	88	111	105	104
加硫物性								l			
引張強さ(w/cat	169	154	172	148	162	164	151	153	171	163	159
伸 び(多)	5 4 0	610	620	590	630	710	700	680	700	700	72
硬 さ(JIS)	6 2	63	66	61	5 6	62	60	5 9	62	63	6
熱老化試験(テストラ	ユーブ式、	1500	× 1 6 8	時間)					<u> </u>		
引張強さ変化率 (%)	-48	- 5 2	-54	-10	-9	-10	-10	- 9	-8	-7	- :
伸び変化率 (多	-86	-74	-91	-28	-26	-25	- 28	-26	-24	-26	-18
硬 さ(ポイント) +20	+18	+19	+7	+6	+6	+ 5	+ 7	+6	+6	+ 7
デ・マッシャ 屈曲試験 (亀製発生ま	での回れ	7)	·	······································				L		
室 温(万回)	70	7 5	78	> 3 0 0	> 3 0 0	290	> 3 0 0	> 5 0 0	> 3 0 0	300	500
1500 (-)	1 5	20	19	140	110	100	180	180	110	170	140

特開昭61-126151 (7)

実施例 4

契施例1と同様にして調整した結合アクリロニトリル盤 41 重量が、ヨウ素価・99の部分水素化NBR(未水素時のヨウ素は260)とヨウ素価がそれぞれ240及び84の液状重合体(A)とを用い第7要の配合処方に従つて調整した加硫物(加硫条件1600×20分)について実施例1と同様に耐風曲疲労性について試験した。 結果を第8表に示す。

第7表配合処方

ゴ ム (第8 表記載)	100 🍱	
ステアリン酸	1	•
亜 鉛 蕃 # 5	5	.~
碇 黄	0.5	•
ジクミルバーオキサイド	2	~
SRF カーボンプラツク	8 0	-
可 翌 剤 [ジー (プトキンエトキシ エチル) アジベート]	2 0	•

期 8 投

	爽験番号		比	6 2 8	Rj	本発明例
		28	29	30	51	3 2
ивя	ヨウ素価					
1	260	100		80		
	99		100		80	80
液状共重合体 A	ヨウ業価					
	240		<u> </u>	20	20	
	8 4		! !			20
加硫物性						
引張強さ	(kg/cm*)	189	188	145	184	192
伸び	(%)	610	520	660	650	700
硬さ	(JIS)	67	69	60	61	64
デ・マッシャ屈曲獣	験				ĺ	
亀製発生までの回	数(万回)					ļ
室 温		8	9	40	39	>300
150℃		5	2	10	20	170
切断までの回数	(0)					
童 温		220	200	4万	7 万	905
150℃		<10	<10	8.000	7.000	2175

第8 聚の結果より、有機過酸化物架橋において も耐屈曲疲労性 - 特に電裂発生するに至るまで の時間及び電裂が成長して切断に至るまでの時間 - が大巾に改善されることがわかる。

特許出顧人 日本ゼオン株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

6	
☐ BLACK BORDERS	
\square image cut off at top, bottom or sides	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.